

claims:

[claim1] A method for producing polyester by polycondensation of at least one glycol ester of bifunctional aromatic carboxylic acid or low polymer thereof, wherein a homogeneous solution comprising mixture of titanium tetraalkoxide and organic carboxylic acid is used as a polycondensation catalyst.

[claim2] A method for producing polyester according to claim1, wherein the content of the organic carboxylic acid in the solution mixture of is 0.5-6.0 mol per 1mol of the titanium tetraalkoxide.

[claim3] A method for producing polyester according to claim1 or 2, wherein a solvent is used for obtaining the said homogeneous solution comprising mixture of the titanium tetraalkoxide and the organic carboxylic acid.

[claim4] A method for producing polyester according to any of claims 1 to 3, wherein the titanium tetraalkoxide is titanium tetrapropoxide or titanium tetrabutoxide.

[claim5] A method for producing polyester according to any of claims 1 to 4, wherein the organic carboxylic acid is acetic acid or benzoic acid.

Abstract:

PURPOSE: To produce a polyester having a high softening point and a good color, by polymerizing a glycol ester of a bifunctional aromatic carboxylic acid (low polymer thereof) in the presence of a homogeneous solution of a specified polycondensation catalyst.

CONSTITUTION: A homogeneous solution of a polycondensation catalyst is obtained by dissolving a mixture of 1mol of titanium tetraalkoxide such as titanium tetrapropoxide or titanium tetrabutoxide and 0.5W0.6mol of organic carboxylic acid such as acetic acid or benzoic acid in an organic solvent such as ethanol or benzene. Next, the catalyst solution thus prepared is added to a glycol ester of a bifunctional aromatic carboxylic acid and/or a low polymer thereof so that the catalyst solution is present in an amount of 0.001W0.05mol% (calculated as Ti) with respect to the bifunctional carboxylic acid component. The resulting mixture, then, is polycondensed under pressure at a temperature higher than the m. p. and lower than 300° C.

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—129220

⑨ Int. Cl.³
C 08 G 63/34

識別記号

庁内整理番号
6505—4 J

⑬ 公開 昭和56年(1981)10月9日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ ポリエステルの製造方法

② 特 願 昭55—30936
② 出 願 昭55(1980)3月13日
⑦ 発 明 者 橋本 伶
松山市福角町甲51—101
⑦ 発 明 者 久野 正
松山市南吉田町2750—1

⑦ 発 明 者 浅野隆正
松山市高岡町714—7
⑦ 発 明 者 奥村宜也
愛媛県伊予郡砥部町宮内209
⑦ 出 願 人 帝人株式会社
大阪市東区南本町1丁目11番地
⑦ 代 理 人 弁理士 前田純博

明 細 書

1 発明の名称

ポリエステル製造方法

2 特許請求の範囲

(1) 少なくとも一種の二官能性芳香族カルボン酸のグリコールエステル及び／又はその低重合体を重縮合反応せしめてポリエステルを製造するに際し、重縮合触媒としてチタニテトラアルコキシドと有機カルボン酸との混合物よりなる均一溶液を使用することを特徴とするポリエステルの製造方法。

(2) チタニテトラアルコキシドと有機カルボン酸との混合割合が、チタニテトラアルコキシド1モルに対し有機カルボン酸0.5～6.0モルの割合である特許請求の範囲第1項記載のポリエステルの製造方法。

(3) チタニテトラアルコキシドと有機カルボン酸との混合物よりなる均一溶液を調整するに当って溶媒を使用する特許請求の範囲第1項

又は第2項記載のポリエステルの製造方法。

(4) チタニテトラアルコキシドがチタニテトラプロポキシド又はチタニテトラブトキシドである特許請求の範囲第1項～第3項のいずれか1項記載のポリエステルの製造方法。

(5) 有機カルボン酸が酢酸又は安息香酸である特許請求の範囲第1項～第4項のいずれか1項記載のポリエステルの製造方法。

3 発明の詳細な説明

本発明はポリエステルの製造方法、特に高軟化点で且つ色調の良好な芳香族ポリエステルを製造する方法に関するものである。

二官能性芳香族カルボン酸とグリコールとを主たる構成成分とする芳香族ポリエステルは、その機械的、物理的、化学的性能が優れているため、繊維、フィルム、その他の成型物に広く利用されている。芳香族ポリエステルのなかでも、特にテレフタル酸を主たる酸成分とし、エチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール又はシクロヘキサン

ー1,4-ジメチロールを主たるグリコール成分とするポリエステルは重要なものである。

かかるポリエステル、特にポリエチレンテレフタレートはテレフタル酸のエチレングリコールエステル及び／又はその低重合体を減圧下加熱して重縮合反応せしめることによつて製造されている。この重縮合反応は触媒を使用することによつてはじめて円滑に進行し、且つ商品価値のある製品が得られるものであり、これに使用する触媒の種類によつて反応速度、得られる製品の品質が大きく左右される。

従来より、優れた重縮合触媒能を有しているものとしてチタニテトラブトキシドの如きチタニテトラアルコキシドが知られている。しかしながら、かかるチタン化合物を使用した場合、得られるポリエステルは黄色を帯び易く、特に工業的生産速度が得られる程度の量使用した場合は、得られるポリエステルは濃色な黄色を呈し、且つ軟化点も低下する。

かかるチタン化合物を使用した場合の着色を

はその低重合体を重縮合反応せしめてポリエステルの製造するに際し、重縮合反応触媒としてチタニテトラアルコキシドと有機カルボン酸との混合物よりなる均一溶液を使用することを特徴とするポリエステルの製造方法である。

本発明で使用する二官能性カルボン酸のグリコールエステルは如何なる方法によつて製造されたものであつてもよい。通常二官能性カルボン酸又はそのエステル形成性誘導体とグリコール又はそのエステル形成性誘導体とを加熱反応せしめることによつて製造される。

ここで使用する二官能性カルボン酸とはテレフタル酸を主たる対象とし、そのエステル形成性誘導体としては炭素数1〜4のアルキルエステル、フェニルエステル等が好ましく使用される。また、テレフタル酸以外の二官能性芳香族カルボン酸、例えばイソフタル酸、ナフタリンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェニルメタンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボ

防止する方法がいくつか提案されている。即ち、特公昭48-2229号公報には水素化チタンを使用する方法が示されており、特開昭53-45395号公報にはチタニテトラブトキシドと芳香族トリカルボン酸との反応生成物を使用する方法が示されている。しかしながら、前者の方法では水素化チタンの粉末化が容易でなく、また後者の方法では反応処理が必要など、その保存、取扱いが容易でなく、いずれも工業的に採用するには有利な方法ではない。

本発明者はチタン化合物を使用して高軟化点で且つ色調の良好なポリエステルの重縮合せしめる方法について鋭意研究した結果、重縮合反応触媒としてチタニテトラブトキシドと酢酸とを混合して得られる均一溶液を使用することによつて上記目的を達成し得ることを知つた。本発明は、この知見に基いて更に鋭意研究を重ねた結果完成したものである。

即ち、本発明は少なくとも一種の二官能性芳香族カルボン酸のグリコールエステル及び／又

ン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、 β -ヒドロキシエトキシ安息香酸等であつてもよく、また主成分とする二官能性芳香族カルボン酸の一部を他の二官能性芳香族カルボン酸及び／又は例えば、セバシン酸、アジピン酸、蔞酸等の二官能性脂肪族カルボン酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸等の二官能性脂環族カルボン酸又はこれらのエステル形成性誘導体で置き換えてもよい。

グリコールとはエチレングリコールを主たる対象とし、そのエステル形成性誘導体としては、特にエチレンオキサイドが好ましく使用される。その他テトラメチレングリコール、トリメチレングリコール、シクロヘキサン-1,4-ジメチロール等の脂肪族、脂環族グリコールであつてもよい。

かかる酸成分とグリコール成分とからグリコールエステル及び／又はその低重合体を製造する方法は、例えばポリエチレンテレフタレートの構成原料であるテレフタル酸のエチレングリ

コールエステル及び／又はその低重合体について説明すると、テレフタル酸とエチレングリコールとを直接エステル化反応せしめるか、テレフタル酸の低級アルキルエステルとエチレングリコールとをエステル交換反応せしめるか、又はテレフタル酸にエチレンオキサイドを付加反応せしめる方法が一般に採用される。これらの反応には任意の触媒を使用することができるが、本発明の目的を勘案し、色調に悪影響を及ぼさないものを選択して使用するのが好ましい。特にエステル交換法を採用する場合は、本発明において重縮合反応触媒として使用するチタンテトラアルコキシドと有機カルボン酸との混合物よりなる均一溶液をエステル交換触媒としても使用することができ、こうすることは好ましいことでもある。

本発明の方法において使用する重縮合反応触媒は、チタンテトラアルコキシドと有機カルボン酸との混合物よりなる均一溶液である。スラリーや懸濁液のように均一溶液でないものでは、

チタンテトラアルコキシドと有機カルボン酸との使用割合は、広い範囲をとることができるが、チタンテトラアルコキシドがあまりに多いと、得られる均一溶液を用いて製造するポリエステルの色調や軟化点が悪化する傾向があり、逆に有機カルボン酸があまりに多いと、有機カルボン酸の種類によっても異なるが、得られる均一溶液を用いて製造するポリエステルの重合度が十分に上昇しなかつたり、その本来の特性が損なわれるようになる傾向があるため、チタンテトラアルコキシド1モルに対し有機カルボン酸を0.5～60モルの割合で使用するのが好ましい。

このようにして得られるチタンテトラアルコキシドと有機カルボン酸との混合均一溶液は、そのまま使用しても、またグリコール等で稀釈して使用してもよい。その使用量は、特に制限する必要はないが、あまりに少ないと十分な重縮合反応速度が得られず、逆にあまり多くすると得られるポリエステルが黄色になる傾向があ

り、チタンテトラアルコキシドを単独で使用する」ときに大差なく、本発明の目的を達成し得ない。

ここで使用するチタンテトラアルコキシドとしては、特にチタンテトラブトキシド、チタンテトラプロポキシドが好ましく、有機カルボン酸としては、酢酸、プロピオン酸、安息香酸、テレフタル酸が好ましく、なかでも酢酸、安息香酸が特に好ましい。

チタンテトラアルコキシドと有機カルボン酸とを混合するに当つて、均一溶液になり易いときは単に両者を混合すればよく、均一溶液になり難いときは適当な溶媒を使用することができる。溶媒としては、重縮合反応及び生成ポリエステルに悪影響を及ぼさないものであれば任意に使用でき、好ましい具体例としてエタノール、エチレングリコール、ベンゼン、アセトン、ジメチルホルムアミド等をあげることができる。かかる溶媒を使用するに際してはチタンテトラアルコキシド及び有機カルボン酸の溶解性を考慮して適宜選択すればよい。

るので、通常ポリエステルの原料として使用する二官能性カルボン酸成分に対し、チタン原子換算で0.001～0.05モル%、好ましくは0.005～0.02モル%である。また、その添加時期は、重縮合反応が完結する以前であれば何時でもよいが、重縮合反応開始前から開始直後までの間に添加するのが好ましい。特にエステル交換触媒としても使用するときは、エステル交換反応開始前から開始直後までの間に上記量添加するのが好ましい。なお、本発明の目的を逸脱しない範囲で他の重縮合反応触媒例えばアンチモン化合物、ゲルマニウム化合物等を併用することもできる。

本発明における重縮合反応は、特別な条件を採用する必要はなく、二官能性カルボン酸のグリコールエステル及び／又はその低重合体を重縮合反応せしめて、ポリエステルにする際に採用される条件が任意に採用される。ポリエチレンテレフタレートの場合には、一般に前配量の均一溶液を添加したテレフタル酸のエチレング

リコールエステル及び／又はその低重合体を減圧下、その露点以上300℃以下の温度に加熱して発生するグリコールを留去することによつて重縮合反応せしめる方法が採用される。また、前記均一溶液をエステル交換触媒としても使用する場合、そのエステル交換反応にも特別の条件を採用する必要はなく、例えばポリエチレンテレフタレートの場合には、前記量の均一溶液を添加した反応混合物（テレフタル酸の低級アルキルエステルとエチレングリコール又はこれらとこれらの反応生成物との混合物）を常圧、若干の加圧下（通常10Kg/cm²程度以下）又は若干の減圧下（通常50mmHg程度迄）150～250℃に加熱し、発生するアルコールを留去することによつてエステル交換反応せしめた後、次いで重縮合反応を完結せしめればよい。

なお、本発明を実施するに当つて、得られるポリエステルに単官能化合物、例えばベンジル安息香酸、フェノールスルホン酸塩、ア－ヒドロキシプロパンスルホン酸塩等の結合せ

しめてもよく、また、得られるポリエステルが実質的に熱可塑性を失わない程度の量の三官能以上の多官能性化合物を共重合せしめてもよい。

更に、必要に応じて任意の添加剤、例えば着色剤、艶消剤、蛍光増白剤、安定剤、紫外線吸収剤、エーテル結合防止剤、易染化剤、難燃化剤、帯電防止剤等を使用してもよい。

以下に実施例をあげて本発明を更に詳述する。実施例中の部は重量部であり、 $[\eta]$ はオルソクロフェノールを溶媒とし、35℃で測定して得た粘度から求めた無限粘度である。色調はポリマーを酸素気流中200℃で20分間熱処理して結晶化せしめた後、その表面色をカラーマシンCM-20型（カラーマシン社製）で測定して得たL値とb値で示した。L値は明度を示し数値が大きい程明度が高いことを示し、b値はその値が(+)側に大きい程黄の度合いが大きく、(-)側に大きい程青の度合いが大きいことを示す。軟化点はペネトレーション法により測定した。

実施例 1

(イ) エチレングリコール25部にチタンテトラブトキシド2.0部（1モル）と酢酸1.4部（4モル）を加え、開放系で60℃で1時間加熱しながら攪拌混合した後常温に冷却して均一溶液を得た。この間留出物の存在も、状況の変化も全く認められなかった。

(ロ) ポリエステルの製造

ジメチルテレフタレート970部、エチレングリコール640部及び上記(イ)で得た均一溶液3.2部を攪拌機、精留塔及びメタノール留出コンデンサーを設けた反応器に仕込み、140℃から230℃に加熱し、反応の結果生成するメタノールを系外に留出せしめながらエステル交換反応せしめた。反応開始後3時間で内温は230℃に達し、320部のメタノールが留出した。

ここで安定剤としてトリメチルホスフエート0.18部及び艶消剤として二酸化チタン4.85部を添加し、しかる後反応混合物を攪

拌機及びエチレングリコール留出コンデンサーを設けた反応器に移し、230℃から285℃に徐々に昇温すると共に常圧から1mmHgの高真空に圧力を下げながら重縮合反応せしめた。全重縮合反応時間3時間30分で $[\eta]$ 0.652のポリマーを得た。このポリマーの軟化点は261.9℃、色調はL値81.3、b値2.1であつた。

比較のため上記(イ)で得た所出物の代りにチタンテトラブトキシド0.17部を使用する以外は上記(ロ)と同様に反応せしめた。得られたポリマーの $[\eta]$ は0.600、色調はL値78.0、b値10.5、軟化点は258.3℃であつた。

実施例 2

実施例1-(ロ)で用いたエステル交換反応装置にジメチルテレフタレート970部、エチレングリコール640部及びエステル交換触媒として酢酸マンガン0.306部を仕込み、140℃から230℃に加熱し、反応の結果生成するメ

タノールを留去せしめながらエステル交換反応せしめた。反応開始後2時間40分で内温は230℃に達し、320部のメタノールが留出した。

ここで安定剤としてトリメチルホスフエート0.238部及び触媒として二酸化チタン4.85部を添加し、更に実施例1-(イ)で得た均一溶液1.1部を加え、実施例1-(ロ)と同様に重縮合反応せしめた。得られたポリマーの $[\eta]$ は0.624、軟化点は261.3℃、色調はL値83.1、b値1.2であつた。

実験番号	触 媒		生成ポリマー特性			
	酢 酸 (モル)	チタンテトラブ トキシド(モル)	$[\eta]$	軟化点 (℃)	色 調	
					L	b
3-1	8	1	0.541	262.1	81.5	2.9
3-2	4	1	0.652	261.9	81.3	2.1
3-3	2	1	0.647	261.6	82.1	1.9
3-4	0.5	1	0.607	260.0	81.3	4.8
3-5	0.2	1	0.605	259.5	80.0	6.3

実施例 3

実施例1-(イ)においてチタンテトラブトキシドと酢酸のモル割合を第1表に示すように種々変える以外は、実施例1-(イ)と同様に行ない種々の均一溶液を得、夫々の均一溶液3.2部を用いて実施例1-(ロ)と同様にしてポリエステルを製造した。結果は第1表に示す通りであつた。

実施例 4

実施例2において、実施例1-(イ)で得た均一溶液3.2部を添加する際に同時に更にナトリウムメチラート0.02部を添加する以外は実施例2と同様に反応せしめた。得られたポリマーの $[\eta]$ は0.624、軟化点は261.9℃、色調はL値83.5、b値3.0であつた。

実施例 5

実施例2においてエステル交換触媒として使用した酢酸マンガンの代りに酢酸マグネシウム0.76部を使用し、且つ安定剤として使用したトリメチルホスフエートの代りに正リン酸0.426部を使用する以外は実施例2と同様に反応せしめた。得られたポリマーの $[\eta]$ は0.637、軟化点は261.3℃、色調はL値81.2、b値1.8であつた。

実施例 6

アセトン25部にチタンテトラブトキシド0.8部(0.5モル)と安息香酸1.4部(2モル)を加え、開放系で常温下混合して均一溶液となし、この均一溶液を用いて実施例1-(ロ)と同様に反応せしめた。得られたポリマーの $[\eta]$ は0.628、軟化点は261.9℃、色調はL値83.1、b値1.5であつた。